

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—133248

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 L 75/04  
C 08 K 3/22  
// D 01 F 6/70

識別記号

C A B

庁内整理番号

7019—4 J

7342—4 J

6768—4 L

⑬ 公開 昭和59年(1984)7月31日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

## ⑭ ポリウレタン組成物

⑯ 特 願 昭58—6584

⑰ 出 願 昭58(1983)1月20日

⑱ 発 明 者 森藤義紀

守山市小島町515番地旭化成工  
業株式会社内

⑲ 発 明 者 三宅昭弘

守山市小島町515番地旭化成工  
業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6  
号

㉑ 代 理 人 弁理士 川北武長

## 明細書の浄書(内容に変更なし)

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリウレタン組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) ポリウレタン中に0.5重量%以上のマグネシウムまたはアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物、またはハイドロタルサイト類化合物を含むことを特徴とするポリウレタン組成物。

(2) 特許請求の範囲第1項において、ポリウレタンが弾性繊維用であるポリウレタン組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、ポリウレタン組成物に関し、さらに詳しくは種々の塩素水環境における劣化を防止したポリウレタン弾性繊維用組成物に関する。

4. 4-ジフェニルメタンジイソシアネート、比較的low重合度のポリヒドロキシ重合体および多官能活性水素含有化合物から得られるポリウレタン弾性糸は、高度のゴム弾性を有し、引張応力、回復性等の機械的性質に優れ、さらに熱的挙動についても優れた性質を有するため、フアンデーシ

ョン、ソックス、スポーツウェア等の衣料用機能素材として大いに注目されている。しかしながら、このような主として長鎖状の合成弾性セグメント化ポリウレタンより成る製品に、塩素漂泊をもちいる洗濯を行なうと、セグメント化ポリウレタンの物理的性質の相当な低下が起こることが知られている。

またポリウレタン弾性糸とポリアミドとから成る水着は、水泳プール中で活性塩素濃度0.5～3ppmを含む塩素水中に暴露されると、繊維の物理的性質の低下が起こることが知られている。

このような塩素が誘発する劣化に対する耐性の改善が従来から行われており、例えば塩素劣化防止剤として酸化亜鉛が知られている(特開昭57-29609号公報)。

しかしながら酸化亜鉛は、酸性(pH3～4)での染色処理によつて糸から溶出し、その糸中の残存量が激減してしまい、耐塩素安定化効果が失われるという欠点がある。

本発明の目的は、上記従来技術の欠点を除去し、

塩素が誘発する劣化に対して優れた耐性を有し、特に酸性処理に際してもこの耐性が損なわれないポリウレタン組成物を提供することにある。

本発明者らは、この目的を達成するため、鋭意研究した結果、酸性水溶液に対して酸化亜鉛とほぼ同程度の溶解性を有するマグネシウムまたはアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物、またはハイドロタルサイト類化合物が、ポリウレタン繊維に分散させた状態で、前記の酸性での染色処理をした後もなお糸中に保持され、その性能を損なうことがないという驚くべき事実を見出した。

本発明は、上記知見に基いてなされたもので、ポリウレタン中に、0.5～10重量%のマグネシウムまたはアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物、またはハイドロタルサイト類化合物を含有させたことを特徴とする。

本発明に用いられるポリウレタン(以下、セグメント化ポリウレタンと称することがある)とは、両末端にヒドロキシル基を有し、分子量が600～4000である実質的に線状の重合体、例えば

糸に通常用いられる他の化合物、例えば紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、耐ガス安定剤、着色剤、つや消し剤、充填剤等と併用してもよい。

本発明の塩素劣化防止剤は、通常、ポリウレタンプレポリマー、鎖伸長剤および溶剤を反応させたポリウレタン重合体溶液中に添加されるが、これらの各薬剤中に予め添加したり、または重合中に添加することも可能である。

本発明のポリウレタン組成物から得られた弾性繊維は、塩素が誘発する劣化に対して、優れた耐性を有し、しかも酸性における処理後も、塩素劣化防止剤の大部分が繊維中に保持され、塩素劣化に対する優れた耐性が維持される。

本発明によるポリウレタン弾性繊維は、酸性処理においても耐塩素安定化効果を損なうことがないため、衣料用機能素材として極めて有用なものである。本発明のポリウレタン組成物は、繊維用途の他に、フォーム材料等にも使用することができる。

以下、本発明を以下の実施例によりさらに詳細

ポリエステル、ポリラクトン、ポリエーテル、ポリエステルアミド、ポリチオエーテル、ポリ炭化水素またはこれらの混合物と、有機ジイソシアネートと、多官能性活性水素原子を有する鎖伸長剤、例えばヒドラジン、ポリヒドラジド、ポリセミカルバジド、ポリオール、ポリアミン、ヒドロキシルアミン、水、またはこれらの混合物等とを主成分とするものである。

本発明においては、ポリウレタンに、0.5重量%以上、通常は0.5～10重量%、好ましくは1～5重量%のマグネシウムまたはアルミニウムの酸化物もしくは水酸化物、またはハイドロタルサイト類化合物 $[Mg_xAl_y(OH)_zCO_3 \cdot nH_2O]$ を含有せしめるが、これらの化合物の過剰な添加は、繊維の物理的性質に影響を及ぼすため、必要最少限の添加量とすることが好ましい。なお、0.5重量%未満の添加量では塩素劣化防止作用が不十分になり、本発明の目的を達成することができない。

これらの塩素劣化防止剤は、ポリウレタン弾性

に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

なお、下記例中の部は重量部を意味し、また%は繊維の全重量に対する重量%を意味する。

#### 実施例1

平均分子量1200のポリテトラメチレングリコール100部(重量部、以下同じ)および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.2部を、窒素ガス気流中95℃において90分間攪拌しつつ反応させて、イソシアネート基残有のプレポリマーを得た。次いでこれを室温まで冷却した後、乾燥ジメチルホルムアミド236部を加え、溶解してプレポリマー溶液とした。一方、エチレンジアミン2.34部およびジエチルアミン0.37部を乾燥ジメチルホルムアミド157部に溶解し、これに前記プレポリマー溶液を室温で添加して、粘度1200ポイズ(30℃)のポリウレタン溶液を得た。

こうして得られた粘糊な重合体溶液に、二酸化チタン4%(重量%、以下同じ)、4,4'-ブ

チリデンービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)2%、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール0.7%および第1表に示す塩素劣化防止剤を加えた。

この重合体溶液を乾式紡糸して6フィラメント、40デニールの糸とした。このようにして得られた糸を50%伸長下、沸騰水中に1時間浸漬処理後ニュービーズ(商品名、花王石けん(株)製)1.3g/lを用いて、40℃で40分間洗濯処理をした後水洗して乾燥した。

この前処理の終わった糸を次亜塩素酸ナトリウム液(佐々木薬品(株)製)をイオン交換水で希釈して有効塩素濃度(後記測定法を参照)3ppmとし、HClでpHを7に調整した液に、50%伸長下に浸漬し、経時的に試料を採取し、それぞれ強力保持率(TS/TS<sub>0</sub>×100%、TS<sub>0</sub>:ブランク強力、TS:処理後強力)を求めた。その結果を第1表に示す。

なお、有効塩素濃度の測定法は下記のようにし

て行つた。

塩素水試料25mlを、100ml三角フラスコに量秤取し、乾燥済みのヨウ化カリウムを2g加えて振りまぜる。同容積のイオン交換水で希釈した酢酸10mlを加えて振りまぜる。1/100Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し、溶液が棕色から薄黄色に変化した時点で澱粉溶液を加える。ヨウ素澱粉反応による青色が消えるまで1/100Nチオ硫酸ナトリウム溶液で滴定する。

別にイオン交換水25mlを採取し同上の操作により滴定し、滴定量を求める。次式により有効塩素濃度は算出される。

$$\frac{0.003545 \times (V_s - V_b) \times f}{W_s} \times 10^6 = H(\text{ppm})$$

H:有効塩素濃度(ppm)

V<sub>s</sub>:塩素水を滴定した時の1/100Nチオ硫酸ナトリウムの滴定量(ml)

V<sub>b</sub>:イオン交換水を滴定した時の1/100Nチオ硫酸ナトリウムの滴定量(ml)

f:1/100Nチオ硫酸ナトリウムのファクター

W<sub>s</sub>:塩素水の重量(g)

第 1 表

	試料 番号	塩素劣化防止剤	強力保持率(TS/TS <sub>0</sub> =50%と なる時間)
実 施 例	1	MgO 0.5%	60
	2	MgO 1.3%	72
	3	MgO 2%	72
	4	Mg(OH) <sub>2</sub> 1.5%	70
	5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2%	70
	6	Mg <sub>0.5</sub> Al <sub>1.5</sub> (OH) <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> ・3.5H <sub>2</sub> O 2%	75
比 較	7	なし	24
	8	ZnO 2.5%	75

#### 実施例2

エチレングリコールとアジピン酸とから得られた、分子量1500のポリエステルジオール125部および4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート31.2部を、窒素ガス気流中95℃において90分間撹拌しつつ反応させて、イソシアネート基残有のプレポリマーを得た。

次いで、これを室温まで冷却した後、乾燥ジメチルホルムアミド281部を加え、溶解してプレ

ポリマー溶液とした。一方、エチレンジアミン2.34部およびジエチルアミン0.37部を乾燥ジメチルホルムアミド185部に溶解し、これに前記プレポリマー溶液を室温で添加して、粘度1250ポイズ(30℃)のポリウレタン溶液を得た。

このようにして得られた粘稠な重合体溶液に、4,4'-tert-ブチリデンービス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)2%、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール0.7%および第2表に示す塩素劣化防止剤を加えた。

この重合体溶液を実施例1と同様に乾式紡糸して40デニールの糸を得た。この糸を実施例1と同様に沸水処理、洗濯処理、および塩素水浸漬試験した後、強力保持率を測定した。その結果を第2表に示す。

以下余白

第 2 表

	試料番号	塩素劣化防止剤	強力保持率 (TS/TS <sub>0</sub> =50%となる時間)
実施例	9	MgO 0.5%	72
	10	MgO 1.6%	95
	11	MgO 2.5%	92
	12	Mg(OH) <sub>2</sub> 1.6%	88
	13	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.6%	90
	14	Mg <sub>4.5</sub> Al <sub>2</sub> (OH) <sub>11</sub> CO <sub>3</sub> ·35H <sub>2</sub> O 1.6%	96
比較	15	なし	30

第1表および第2表の結果から明らかに、本発明のポリウレタン組成物による弾性繊維は、塩素が誘発する劣化に対して、優れた耐性を有することがわかる。

## 試験例

実施例1の試料番号2、3、7および8の原糸を、50%伸長下に酢酸および酢酸ナトリウムで酸性(pH4)に調整した沸騰水中に所定時間(1時間と3時間)浸漬処理した。次いでこの酸性

処理後の塩素劣化防止剤の残存率および強力保持率を測定した。その結果を第3表に示す。

なお、原糸中の塩素劣化防止剤の残存率は次のようにして定量した。塩素劣化防止剤の入った原糸の重量を測定し、電気炉内で灰化させた後、灰分を濃塩酸に溶解し濾過して不溶解物を除去した。この溶液を用い、酸化亜鉛についてはJIS-102-51-2、酸化マグネシウムについてはJIS-102-53-2に従って島津AA-610型原子吸光分光光度計を用いて分析した。分析値は対原糸重量百分率で表した。

第 3 表

	試料番号	劣化防止剤の残存率 (%)		強力保持率 (TS/TS <sub>0</sub> =50%となる時間)	
		pH4, 1時間	pH4, 3時間	pH4, 1時間	pH4, 3時間
実施例	(MgO 2% 13%)	83	62	70	68
	(MgO 3% 2%)	88	70	72	70
比較	(なし 7%)			24	24
	(ZnO 8% 25%)	23	6	30	25

第3表の結果から明らかなように、本発明の塩素劣化防止剤含有ポリウレタン組成物からなる弾性繊維は、酸性処理後も塩素劣化防止剤の大部分が繊維中に保持され、塩素劣化に対する優れた耐性を損なわないことが明らかである。

代理人 弁理士 川 北 武 長

## 手 続 補 正 書 (方式)

昭和58年 5月12日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和58年 特 許 願第 6584号

## 2. 発明の名称 ポリウレタン組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

名 称 (003) 旭化成工業株式会社

代表者 宮 崎 錦

## 4. 代 理 人 〒103

住 所 東京都中央区日本橋茅場町一丁目11番8号

(紅明ビルディング) 電話03(639)5592番

氏 名 (7658) 弁理士 川 北 武 長

## 5. 補正命令の日付 昭和58年4月6日

(発送日 昭和58年4月26日)

## 6. 補正の対象 願書および明細書全文。

## 7. 補正の内容 別紙のとおり。(願書および明細書の浄書、内容に変更なし。)

以 上

